

<p>84-259538/42 E11 SANYO CHEM IND LTD 25.02.85-JP-031501 (06.09.84) C071-09/09 Phosphoric acid ester prepn. - by reacting phosphoric anhydride with organic hydroxyl cpd. in anhydrous conditions</p>	<p>SANN 25.02.83 *J5 9157-091-A E(5-G9C, 5-G9D) 2 3 2</p>
<p>C84-109793</p>	<p>2-octyloctadecanol, cyclohexanol, cycloheptanol, an alkylene oxide adduct of an active hydrogen contg. cpd. such as alcohol, phenol, carboxylic acid.</p>
<p><u>PRODUCTION CLAIMED</u> Prepn. of phosphoric acid ester comprises reacting phosphoric anhydride with an organic hydroxyl cpd. under anhydrous conditions at above 115°C. Molar ratio of organic hydroxyl cpd. to phosphoric anhydride is 2.3-4 (pref. 2.7-3.3).</p>	<p><u>EXAMPLE</u> To lauryl alcohol (558 pts. wt., 3 mol) is added with stirring at 40-60°C over 1 hr. phosphoric anhydride (142 pts. wt., 1 mol). The mixture is heated while passing nitrogen gas through it, and is reacted at 120-130°C for 8 hr. to give a reaction product which is a light yellow liquid at 40°C and has acid value 200. (6ppw-154EDDWgNo.0/0).</p>
<p><u>ADVANTAGE</u> Process gives phosphoric acid ester providing enhanced antistatic property under low humidity (e.g. 35-50 % R.H.) and reduced roller twining-round under high humidity (70-85 % R.H.) during spinning.</p>	<p>J59157091-A</p>
<p><u>MATERIALS</u> The organic hydroxyl cpd. is e.g. higher alcohol such as hexyl alcohol, octyl alcohol, 2-ethylhexyl alcohol, decyl alcohol, lauryl alcohol, tridecyl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, oleyl alcohol, isostearyl alcohol, behenyl alcohol.</p>	

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-157091

⑮ Int. Cl.³
C 07 F 9/09

識別記号

庁内整理番号
7311-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 磷酸エステルの製造法

京都市上京区武者小路通新町東
入武者小路町417

⑯ 特 願 昭58-31501

⑰ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)2月25日

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

⑲ 発 明 者 福田洋司

明 細 書

1 発明の名称

磷酸エステルの製造法

2 特許請求の範囲

1 有機ヒドロキシ化合物と無水磷酸とを実質的に無水の条件下に反応させて磷酸エステルを製造するに当り、有機ヒドロキシ化合物と無水磷酸とのモル比を23-4とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする磷酸エステルの製造法。

2 有機ヒドロキシ化合物が高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキッド付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種である、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は磷酸エステルの製造法に関するものである。

有機ヒドロキシ化合物と無水磷酸とを実質的に無水の条件下に反応させて磷酸エステルを製造

することは従来から知られているが、この方法において反応温度はできるだけ低温が好ましいとされている：例えば「ホスフォラス・アンド・イツ・コンパウンズ」巻Ⅱ（インターサイエンス・パブリッシャーズ社1961年発行）1227頁には30～80℃の温度に維持すること、この温度範囲では生成物の組成は反応温度にあまり影響されず、より低い温度がより淡色の生成物を得るのに有利であり、100℃に近い温度では著しい分解が起こると記載され、特公昭38-12524号公報には110℃以下に保つ必要があり110℃を越える温度では変色して暗色の生成物を生成しやすいこと、また特開昭54-125797号公報には $T \leq 75/(M-13)$ を満足する反応温度で反応させる必要がある（Mはアルコールと無水磷酸とのモル比）上記温度以上では磷酸エステル塊の外観が粘着性を帯び紡績工程におけるローラー巻き付きの発生が増加し所望する性能を期待できないことが記載されている。

しかるに、本発明者は種々検討を重ねた結果、反応系の温度を従来用いられていた温度よりも高

い温度に昇温することにより、予期に反して、従来品より優れた性能を有する燐酸エステルが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は有機ヒドロキシル化合物と無水燐酸とを実質的に無水の条件下に反応させて燐酸エステルを製造するに当り、有機ヒドロキシル化合物と無水燐酸とのモル比を23:4とし、且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することを特徴とする、燐酸エステルの製造法である。

本発明で使用される無水燐酸は一般式 P_2O_5 で示される実質的に無水の粒状粉末または、微細粉状に乾燥されたもので一般に市販されている（例えば日本化学工業製やラサ工業製の）ものを使用することができる。

本発明において有機ヒドロキシル化合物としては高級アルコールおよび活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

高級アルコールとしては炭素数6以上のアルコール、炭素数が通常6~36（好ましくは8~22）の直鎖および/または分枝を有する飽和もしくは不飽

和の天然または合成の脂肪族アルコール（例えばヘキシルアルコール、オクタールアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、2-オクタノール、2-デカノール、特開昭49-127000、特開昭54-125797号、特開昭50-194号公報記載の合成アルコール、燐酸を有する高級アルコール混合物など）、および炭素数6~8を有する脂環式アルコール（例えばシクロヘキサノール、シクロヘプタノール）が挙げられる。

活性水素原子含有化合物のアルキレンオキシド付加物は、活性水素原子を少なくとも1個有する化合物1モルにアルキレンオキシド少なくとも1モルを付加して得られる構造の化合物である。活性水素原子含有化合物としてはアルコール類（例えば上記高級アルコールおよび炭素数5以下のアルコールたとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコ-

ール、シクロブタノール等；ポリオールたとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール等）、フェノール類（フェノール、クレゾール等；アルキルフェノールたとえば炭素数4~20好ましくは6~10のアルキル基（ブチル-、アミル-、オクタール-、ノニル-、デシル-、ドデシル-、オレイル-、オクタデシル-）などで置換されたフェノール、クレゾール等）、カルボン酸（例えば炭素数6~22の高級脂肪酸たとえばカプリル酸、2-エチルヘキサノ酸、ラウリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、エルシン酸、ベヘニン酸など）、酸アミド、メルカプタン類、アミン類、ヒマシ油およびその誘導体、モノ-、ジ-グリセリドなどが挙げられる。アルキレンオキシドとしては炭素数が2~8好ましくは2~4のアルキレンオキシド：エチレンオキシド、プロピレンオキシド；1,2-, 2,3-, 1,3-または1,4-ブタレンオキシド；およびこれらの併用系（ランダムおよびブロック）が挙げられる。活性水素原子含有化

合物およびそのアルキレンオキシド付加物の具体例としては特公昭32-6615号、特公昭38-12524号、特開昭49-127000号公報記載のものが挙げられる。

有機ヒドロキシル化合物のうちで好ましいものは、高級アルコール；および炭素数6以上の炭化水素基（とくに脂肪族炭化水素基）を有する活性水素含有化合物のアルキレンオキシド付加物（とくにエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物）である。とくに好ましいのは高級アルコールである。

本発明の製造法において、有機ヒドロキシル化合物と無水燐酸とのモル比（ P_2O_5 1モルに対する有機ヒドロキシル化合物のモル数をいう）は23以上、4以下であり、好ましくは26~35であり、より好ましくは27~33である。上記モル比が23より低い場合は、本発明と同じ条件（温度）で反応させると、有機ヒドロキシル化合物の分解が著しくなり生成物が粘性を著しく妨げ工程におけるローワー巻付きを増大させ潤滑性が悪くなる。またモル比が4より大きくなると、未反応の有機ヒド

特開昭59-157091(3)

ロキシム化合物が多く残存し、発煙性が高まり副電性が悪くなり、好ましくない。

本発明において、有機ヒドロキシム化合物と無水燐酸との反応は実質的に無水の条件下（水の量は反応系中1%以下、 P_2O_5 1モル当り1モル以下）に行なわれる。

有機ヒドロキシム化合物および無水燐酸の投入、混合は通常の方法、条件下で行なうことができ、通常、液状の有機ヒドロキシム化合物中に無水燐酸を徐々に添加して行なわれる。無水燐酸の添加は温度100℃以下で有機ヒドロキシム化合物が液状であれば任意の温度で行なえば良い。この温度が100℃を超えると反応物が着色し易い。或いは急速な反応を起し危険を供する等の問題がある。100℃以下の温度に保ちながら無水燐酸の全量を添加した後、必要により同温度で更に撹拌を続ける（たとえば30分～5時間）こともできる。

100℃以下の温度で無水燐酸を有機ヒドロキシム化合物中に分散（溶解、反応）させた反応系（燐酸エステル化生成物）は、本発明に従つて、

中和した形（塩）で供給することができる。塩を形成する陽イオンにはアルカリ金属、アルカリ土類金属、その他の金属、アンモニウムおよび有機アミンが含まれ、それらの具体例としては特公開38-12524号公報記載のものが挙げられる。これらのうちで、好ましいのはアルカリ金属（ナトリウム、カリウム）である。

本発明に従つて、有機ヒドロキシム化合物と無水燐酸とのモル比を23:1とし且つ反応系の温度を115℃以上に昇温することにより得られる燐酸エステルは、従来法による燐酸エステル（同じモル比で、115℃以上に昇温しないもの）に比して、低温下（たとえば35～50% R.H.）の帯電防止性に優れた低発煙性であり紡績工程における高温下（たとえば70～85% R.H.）のローラー巻付きが少ない等の効果を有する。従来、より低い湿度が好ましいとされ110℃を超えると分解、変色が起こり、75/(M-13)を超える温度（Mはアルコールと無水燐酸とのモル比）ではローラー巻付きが増加するとされていたことから、これより高い温度に昇

115℃以上の温度に昇温される。好ましくは118～200℃とくに好ましくは120～180℃に昇温される。115℃以上に加熱処理することにより後述するような顕著な効果（低温下の帯電防止性、発煙性、高温下のローラー巻付きの改善）が得られ、これより低い温度ではこのような効果は達成できない。115℃以上に加熱処理する時間は、加熱温度により異なるが、一般に30分～15時間好ましくは1～10時間である。115℃以上の温度に昇温するに際しては、不活性ガス（窒素など）雰囲気中で（とくに反応系中に不活性ガスを吹き込みながら）加熱を行なうのが好ましい。

本発明の方法を実施するに當り、必要により次亜燐酸、亜燐酸またはそれらの塩もしくはエステル（たとえば特公開38-12524号公報記載のもの）のような着色防止剤の存在下に反応を行なうこともできる。これらの添加の時期、方法、添加量は上記公報記載のものと同一でよい。

本発明による生成物は遊離の塩（未中和）の形で、あるいは塩々の塩基性化合物で適当なPHに

調する本発明の方法により上述のような優れた効果が得られることは余く予期できない。

本発明による115℃以上に昇温したものと昇温しない従来のもので上記のような効果の差異が生ずる理由は明らかでないが、GPC（ガスマーミエーションクロマトグラフィー）においてチャートの各ピークの位置が前者では後者よりも分子量の高い側にずれて現われていることから、115℃以上に昇温することによつて生成物（燐酸エステル）中に熱安定性の高い、より高分子量（より高縮合度）の縮合燐酸エステルが生成しており、それによつて上述のような効果が得られるものと考えられる。

また、有機ヒドロキシム化合物と無水燐酸とのモル比が23より小さいものを115℃以上に昇温すると、分解、ヒドロキシム化合物の脱水縮合等の好ましくない副反応が起こり、本発明の上記のような効果は得られず、ローラー巻付きが多く帯電防止性の悪いものとなる。

本発明により得られる燐酸エステル（塩）は、上

述のような効果を有することから、各種繊維（とくにポリアミド、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ポリビニル繊維などの合成繊維）の給油処理剤、とくに紡糸延伸工程用油剤、紡績油剤として有用であり、また帯電防止剤（合成樹脂用）、潤滑剤（金属潤滑剤など）、乳化剤（農薬化粧品、乳化剤合用など）、洗浄剤（各種洗剤、ドライクリーニング用など）としても有用である。

本発明により得られた燐酸エステル（塩）は、紡績処理剤として用いる場合、必要により種々の平滑剤や各種界面活性剤と併用することができる。このような物質としては、鉱物油、動植物油、脂肪酸エステル、ワックス、シリコン、高級アルコールなどの平滑剤；高級アルコール、脂肪酸、アルキルアミンのアルキレンオキサイド付加物などの非イオン界面活性剤；アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、スルホネート、他のホスフェート、脂肪酸石鹸などのアニオン界面活性剤；第四級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤；アルキルベタインなどの両性界面活性

剤など各種界面活性剤を挙げることができる。これらの混合割合は処理目的、要求される性能処理方法等に応じて種々変えることができる。配合量の一例を示すと次の通りである。

特開昭59-157091(4)

本発明による燐酸エステル（塩）：20~100%（好ましくは40~80%）

平滑剤成分：0~50%（好ましくは10~40%）

他の界面活性剤：0~80%（好ましくは10~50%）

本発明による燐酸エステル（塩）および必要により平滑剤成分、他の界面活性剤を含有する油剤の繊維への適用は通常の方法で行なうことができ、例えば水で乳化したエマルジョンの形（油剤の濃度は通常0.1~10重量%）で、または非含水（原油または有機溶剤溶液）の形で、ローラー給油法、浸漬給油法、またはスプレー給油法など公知の給油方法により、合成繊維製造工程の任意の位置で給油することができる。また、浸漬給油法によつて処理剤を付与した後、処理繊維を乾燥熱処理し

を逐次ながら昇温し120~130℃で8時間反応させた。生成物は温度40℃で微黄色透明液状で酸価220、結合燐酸21であつた。

比較例1

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を50~60℃で8時間反応させた。生成物は、温度40℃でややカスミのある微黄色液状で酸価2066、結合燐酸205であつた。

実施例：および比較例1で得られた燐酸エステルを可溶性ソーダ水溶液で中和しpHを7（1%水溶液で測定）に調整した。

これらの燐酸エステル塩について下記試験法に従つて、帯電性、電気抵抗、帯電性及びローラー付きの性能試験を行なつた。その結果を表-1に示す。

本発明による燐酸エステル（塩）を含有する油剤は、低濃度における帯電防止性能がれ且つ高濃度におけるローラー付きの少ない油剤である。

以下に、本発明を実施例でもつて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。〔以下において、部は質量部、%は重量%を示す（とくに規定されない限り）。〕

実施例1

ラウリンアルコール558部（3モル）を40~60℃の温度で攪拌下に無水燐酸142部（1モル）を約1時間を要し徐々に添加した。その後蒸気ガスを

表 - 1

	実施例 1	比較例 1
電気抵抗 (Ω)	860	6440
発生帯電圧 (V)	25 × 10 ³	3 × 10 ³
ローラー巻付き (回)	0	-20 ~ -70
	0	-50 ~ -150
	8	17

試験法

(1) 帯電性

試料の10%水溶液を直径45mmの円形金板容器上に均一に塗布状に塗布、これを所定の温度200℃で加熱した時に発生する電量をデジtal計測計(柴田化学器機)にて測定する。数値は加熱開始後3~6分間の読算値を示し、小さい程帯電性が少ない。

(2) 電気抵抗

ポリエステルテープ(15d, 38mm)に対して試料を浸漬給油法によつて、01%給油した。この試料を20℃で40%R.H.の条件で一昼夜調湿して平衡水分量にした後、試料10gの表面

で、80% R.H.

実施例

フワリアルコール 5022部(27モル)と無水燐酸 142部(1モル)を用いて実施例1と同法により反応させた。生成物は、温度40℃で微黄色透明液状で酸価 234、結合燐酸 233であつた。

比較例 2

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度50~60℃で8時間反応させた。生成物は温度40℃でややカスミのある微黄色液状で酸価 225、結合燐酸 220であつた。

実施例2および比較例2で得られた燐酸エステルを、実施例1と同様に中和し性能評価した。その結果を表-2に示す。

特開昭59-157091(5)

静電電気抵抗を超低抵抗計 SM-5 型(東亜電機製)で測定する。

(4) 発生帯電性

(a) カード試験

上記(4)項で処理、調湿した試料 300g を小型フラットカード(吐出速度 15mm/分)で吐出しウェアの発生帯電圧を真電式電位差測定器で測定する。温度 20℃, 40% R.H.

(b) 線条試験

上記カード上りのスライバー 280g をシャーレ式小型線条機で2回繰返し線条した時のウェアの発生帯電圧を真電式電位差測定器で測定する。温度 20℃, 40% R.H.

(c) ローラー巻付き

2回線条を繰返したスライバーを27℃で80% R.H.の条件下に一昼夜調湿して平衡水分量にした後、シャーレ式小型線条機(ゴム側クリヤフをはずした状態)で線条しゴムローラーへの巻付き回数を測定する。スライバーは 100grain/byd を 2000m 使用する。温度 27

表 - 2

	実施例 2	比較例 2
電気抵抗 (Ω)	350	2420
発生帯電圧 (V)	8 × 10 ³	5 × 10 ³
ローラー巻付き (回)	0	-30 ~ -80
	0	-100 ~ -300
	6	11

実施例 3

フワリアルコール 6128部(33モル)と無水燐酸 142部(1モル)を用いて実施例1と同法により反応させた。生成物は、温度40℃で微黄色透明液状で酸価 212、結合燐酸 195であつた。

比較例 3

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を50~60℃で8時間反応させた。生成物は温度40℃で微黄色透明で酸価 210、結合燐酸 182であつた。

実施例3および比較例3で得られた燐酸エステルを実施例1と同様に中和し性能評価した。その結果を表-3に示す。

表 - 3

特 許 性	実施例 3	比較例 3
電 気 抵 抗 (Ω)	1200	7800
電気抵抗 (Ω)	56×10^3	22×10^3
発生電圧 カード試験 (V)	0	-10 ~ -80
発生電圧 (V) 線条試験	0	-70 ~ -160
ローラー巻付き (回)	10	21

実施例 4

ミリスチルアルコール 639 部 (3 モル) と無水燐酸 142 部 (1 モル) を用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 50℃ で淡黄色透明液状で酸価 200、結合燐酸 185 であった。

比較例 4

上記と同じ原料と反応モル比で、反応温度を 60 ~ 70℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 50℃ で固くわずかにカスミのある淡黄色液状で酸価 188、結合燐酸 180 であった。

実施例 4 および比較例 4 で得られた燐酸エステルを実施例 1 と同様中和し性能評価した。その結果を表 - 4 に示す。

結果を表 - 6 に示す。

表 - 5

特 許 性	実施例 5	比較例 5
電 気 抵 抗 (Ω)	8600	13400
電気抵抗 (Ω)	2×10^3	2×10^3
発生電圧 カード試験 (V)	0 ~ -20	-100 ~ -200
発生電圧 (V) 線条試験	0 ~ -50	-450 ~ -850
ローラー巻付き (回)	3	5

実施例 6

ドパノール 23 (炭素数 12, 13 の合成アルコール) 627 部 (3 モル) と無水燐酸 142 部 (1 モル) とを用いて実施例 1 と同法により反応させた。生成物は、温度 40℃ で淡黄色透明液状で酸価 228、結合燐酸 221 であった。

比較例 6

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 50 ~ 60℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 40℃ でややカスミのある淡黄色液状で酸価 2124、結合燐酸 210 であった。

実施例 6 および比較例 6 で得られた燐酸エステル

特開昭 59-157081 (B)

表 - 4

特 許 性	実施例 4	比較例 4
電 気 抵 抗 (Ω)	2340	5480
電気抵抗 (Ω)	56×10^3	15×10^3
発生電圧 カード試験 (V)	0	-100 ~ -200
発生電圧 (V) 線条試験	0	-300 ~ -800
ローラー巻付き (回)	6	10

実施例 5

セチルアルコール 726 部 (3 モル) を 50 ~ 70℃ の温度で攪拌下に無水燐酸 142 部 (1 モル) を約 1 時間を要し徐々に添加した。その後発生ガスを逃しながら昇温し 120 ~ 130℃ で 8 時間反応させた。生成物は、温度 60℃ で淡黄色液状で酸価 1684、結合燐酸 178 であった。

比較例 5

上記と同じ原料と反応モル比で反応温度を 90 ~ 100℃ で 8 時間反応させた。生成物は温度 80℃ で淡黄色液状で酸価 164、結合燐酸 176 であった。

実施例 5 および比較例 5 で得られた燐酸エステルを実施例 1 と同様中和し性能評価した。その

結果を表 - 6 に示す。

表 - 6

特 許 性	実施例 6	比較例 6
電 気 抵 抗 (Ω)	4280	11500
電気抵抗 (Ω)	14×10^3	25×10^3
発生電圧 カード試験 (V)	0	0 ~ -50
発生電圧 (V) 線条試験	0	0 ~ -50
ローラー巻付き (回)	15	28

以上の結果に示した如く本発明の製造法は、従来法に比べて優れていることは明らかである。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



平成 1. 3. 13 発行

手 続 補 正 書

昭和63年11月17日

特許庁長官 吉 田 文 雄 殿

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
昭和 58 年特許願第 31501 号(特開 昭
59-157091 号, 昭和 59 年 9 月 6 日
発行 公開特許公報 59-1571 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (2)

1. 事件の表示

昭和58年特許願第031501号

2. 発明の名称

炭酸エステル製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都市東山区一徳野本町11番地の1

名称 (228) 三洋化成工業株式会社

代表者 森 本 武 彦

4. 補正命令の日付

自発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り。

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C07F 9/09		6917-4H

(1)明細書第4頁第12行の「シクロヘプタノール」

を「シクロヘプタノール」に訂正する。

(2)明細書第10頁第5行～8行の「(ガスパーミエー

ションクロマトグラフィー)」を「(ゲルパーミ

エーションクロマトグラフィー)」に訂正する。